

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月31日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-096816
[ST. 10/C]: [JP2003-096816]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社クラレ

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

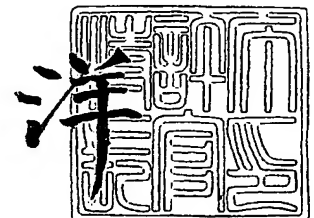
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 K02265AP00

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/28

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 内海 直彦

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 涌井 孝

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

 【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレンービニルアルコール共重合体、それよりなる樹脂組成物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化学式1で示されるエチレン単位(III)、ビニルアルコール単位(IV)およびビニルエステル単位(V)の繰り返し単位からなるエチレンービニルアルコール系共重合体において、上記した繰り返し単位の合計量(III+IV+V)に対する上記したエチレンービニルアルコール系共重合体の重合体末端のカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計量の比率(I+II)/(III+IV+V)で表される末端カルボン酸及びラクトン環量が0.12モル%以下であることを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体。

【請求項2】 ビニルアルコール単位(IV)およびビニルエステル単位(V)の合計量(IV+V)に対する、ビニルエステル単位(V)の比率(V)/(IV+V)で表される残存アセチル基量が0.20モル%以下であることを特徴とする請求項1記載のエチレンービニルアルコール系共重合体。

【請求項3】 エチレン単位(III)、ビニルアルコール単位(IV)およびビニルエステル単位(V)の合計量(III+IV+V)に対する、エチレン単位(III)の比率(III)/(III+IV+V)で表されるエチレン含量が20～60モル%の範囲であることを特徴とする請求項1または2記載のエチレンービニルアルコール系共重合体。

【請求項4】 請求項1～3記載のエチレンービニルアルコール系共重合体に、アルカリ金属塩を該金属に換算して10～1000ppm含有することを特徴とするエチレンービニルアルコール共重合体よりなる樹脂組成物。

【請求項5】 エチレンービニルエステル系共重合体からエチレンービニルアルコール系共重合体を製造するにあたり、還元剤を接触させる工程を含むことを特徴とする、エチレン単位(III)、ビニルアルコール単位(IV)およびビニルエステル単位(V)の繰り返し単位からなるエチレンービニルアルコール系共重合体において、上記した繰り返し単位の合計量(III+IV+V)に対する上記したエチレンービニルアルコール系共重合体の重合体末端のカルボン酸類単位(I)

及びラクトン環単位 (II) の合計量の比率 $(I + II) / (III + IV + V)$ が 0.12 モル% 以下であるエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法。

【請求項 6】 エチレンおよびビニルエステル類を、重合温度を $-20 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、重合率をビニルエステル類に対して 3～50% として共重合を行いエチレンービニルエステル共重合体を得た後、アルカリ触媒と接触させることを特徴とする、エチレン単位 (III)、ビニルアルコール単位 (IV) およびビニルエステル単位 (V) の繰り返し単位からなるエチレンービニルアルコール系共重合体において、上記した繰り返し単位の合計量 $(III + IV + V)$ に対する上記したエチレンービニルアルコール系共重合体の重合体末端のカルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (II) の合計量の比率 $(I + II) / (III + IV + V)$ が 0.12 モル% 以下であるエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法。

【請求項 7】 ビニルアルコール単位 (IV) + ビニルエステル単位 (V) の合計量 $(IV + V)$ に対する、ビニルエステル単位 (V) の比率 $(V) / (IV + V)$ で表される残存アセチル基量が、0.20 モル% 以下であることを特徴とする請求項 5 または 6 記載のエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶融成形時のロングラン性に優れたエチレンービニルアルコール共重合体、それよりなる樹脂組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エチレンービニルアルコール系共重合体 (以下 EVOH と略することがある) は、ガスバリア性、耐油性、非帯電性、機械強度等に優れた有用な熱可塑性樹脂として、フィルム、シート、容器など各種包装材料として広く用いられている。EVOH を各種の成形品に加工する方法は様々ではあるが、押出成形、または射出成形の様に EVOH を溶融して成形することが多い。しかしながら、通常 EVOH を溶融して成形するときには成形温度を 200°C 以上にしなければならない

ので、熱劣化を起こしやすく、製品にフィッシュアイやブツが生じ、品質を低下させる原因になることがあった。

【0003】

上記したEVOHのロングラン性を改善するために有機カルボン酸、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、リン酸塩等を添加剤として添加する方法は公知である（例えば、特許文献1、特許文献2 参照）。しかし、いずれの方法も、対処療法的な方法であり、本質的な解決には至っておらず、またその改善効果も不十分であった。従って従来のEVOHにおいては、物性を低下させることなく、高温での熱処理・成形加工時のフィッシュアイやブツの発生による品質低下を抑制することは、長らく未解決の課題とされてきた。

【0004】

【特許文献1】

国際公開99/05213号公報

【特許文献2】

特開2001-164059号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのようなEVOHの課題である熱安定性を抜本的に改良し、熱処理・成形加工の際にフィッシュアイやブツが生じない、熔融成形時のロングラン性に優れたエチレンービニルアルコール系共重合体、それよりなる樹脂組成物およびその製造方法を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】

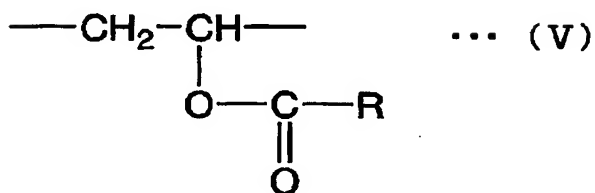
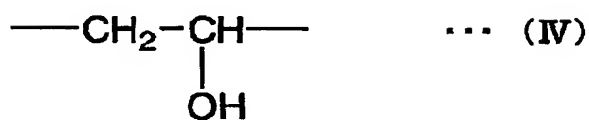
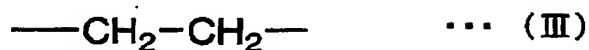
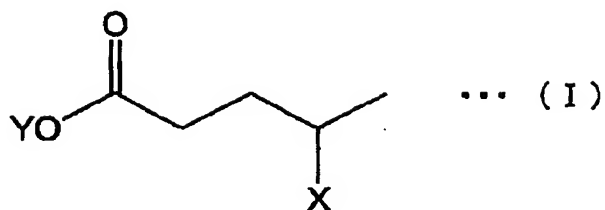
本発明者らは、EVOHのロングラン性に関する上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、EVOHの分子構造中に少量含まれる異種構造、特にEVOH末端のカルボン酸類及び末端ラクトン環がロングラン性を大きく阻害することを見出し、本発明を完成するに至った。該共重合体の末端カルボン酸及び末端ラクトン環は、熱成形加工等の加熱処理によって該共重合体中の水酸基と反応して分岐を有する高重合度の重合体を形成し、フィッシュアイの原因となるゲル、ブツ等の生成を促進する要因となると考えられる。

【0007】

即ち、本発明の目的は、下記の化学式 1 に示した、エチレン単位(III)、ビニルアルコール単位(IV)、およびビニルエステル単位(V)の合計量 $(III + IV + V)$ に対する、EVOH末端のカルボン酸類単位(I)及びEVOH末端のラクトン環単位(II)の合計量 $(I + II)$ の比率 $(I + II) / (III + IV + V)$ で表される末端カルボン酸及びラクトン環量が 0.12 モル%以下の範囲であるエチレンービニルアルコール系共重合体によって達成される。

【0008】

【化1】



(化学式1中、Xは水素原子、水酸基またはエステル化された水酸基を、Yは水素原子、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を、Rは直鎖状または分岐鎖を有するアルキル基を表す。)

【0009】

このとき、ビニルアルコール単位 (IV) およびビニルエステル単位 (V) の合計量 (IV+V) に対する、ビニルエステル単位 (V) の比率 (V) / (IV+V) で表される残存アセチル基量が0.20モル%以下であることを特徴とするEVO

Hであることが好適である。

【0010】

また、エチレン単位(III)、ビニルアルコール単位(IV)およびビニルエステル単位(V)の合計量(III+IV+V)に対する、エチレン単位(III)の比率(II I) / (III+IV+V) で表されるエチレン含量が20～60モル%の範囲であるEVOHであることが好適である。

【0011】

本発明の他の実施態様は、上記したEVOHにアルカリ金属塩を該金属に換算して10～1000ppm含有する樹脂組成物である。

【0012】

本発明の他の実施態様は、エチレンービニルエステル系共重合体からエチレンービニルアルコール系共重合体を製造するにあたり、還元剤を接触させる工程を含むことを特徴とする、上記したEVOHの製造方法である。

【0013】

けん化また、上記したEVOHはエチレンおよびビニルエステル類を、重合温度を-20～90℃、重合率をビニルエステル類に対して3～50%として共重合を行いエチレンービニルエステル共重合体を得た後、アルカリ触媒と接触させる方法によっても製造することができる。

【0014】

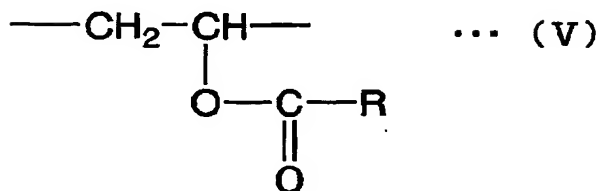
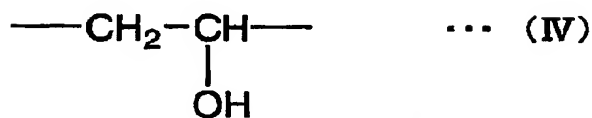
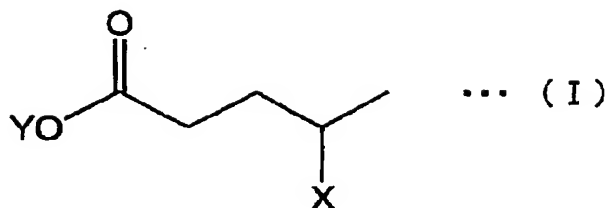
【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい形態について説明する。本発明で用いられるEVOHは、下記化学式1で示されるエチレン単位(III)、ビニルアルコール単位(IV)およびビニルエステル単位(V)の繰り返し単位からなり、上記した繰り返し単位の合計量(III+IV+V)に対する上記したエチレンービニルアルコール系共重合体の重合体末端のカルボン酸単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計量の比率(I+II) / (III+IV+V) で表される末端カルボン酸及びラクトン環量が0.12モル%以下であることを特徴とする。なお、化学式1中、Xは水素原子、水酸基またはエステル化された水酸基を、Yは水素原子、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を、Rは直鎖状または分岐鎖を有するアルキル基を表し、

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、トリフルオロメチル基が好適に用いられる。本発明で用いられる EVOH としては、エチレンとビニルエステル類を共重合して得られたエチレン-ビニルエステル共重合体をけん化を行って得られるものが好ましく、中でもエチレン-酢酸ビニル共重合体をけん化して得られるものが特に好ましい。ガスバリア性および溶融成形性に優れた成形物を得るという観点からは、エチレン含量が 20～60 モル%であることが好適である。エチレン含量が 20 モル%未満の場合には、溶融成形性が悪くなる虞があり、エチレン含量が 60 モル%を超えるとガスバリア性が不十分となる虞がある。エチレン含量の下限値は、より好適には 22 モル%以上、さらに好適には 24 モル%以上である。一方、エチレン含量の上限値は、より好適には 55 モル%以下、さらに好適には 50 モル%以下である。

【0015】

【化2】



(化学式 1 中、X は水素原子、水酸基またはエステル化された水酸基を、Y は水素原子、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を、R は直鎖状または分岐鎖を有するアルキル基を表す。)

【0016】

ビニルエステル単位の残存アセチル基量（ビニルアルコール単位 (IV) とビニルエステル単位 (V) の合計量に対するビニルエステル単位 (V) の比率：(V) / (IV + V)）は、好ましくは、10～0%である。ガスバリア性およびロングラン性に優れた成形物を得るという観点からは、より好ましくは2モル%以下

、さらに好ましくは1モル%以下であり、特に好ましくは0.2モル%以下である。残存アセチル基量が10%を超えると、バリア性およびロングラン性が悪くなる虞がある。特に熔融安定性に優れロングラン性の良好なEVOHを製造するには、EVOHの残存アセチル基量が0.2モル%以下であることがより好ましく、0.1モル%以下であることがさらに好ましく、0.05モル%以下であることが特に好ましい。

【0017】

以下にEVOHの製造方法を具体的に説明する。エチレンと酢酸ビニルの重合は溶液重合に限るものではなく、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、バルク重合のいずれであってもよく、また、連続式、回分式のいずれであってもよく、溶液重合の場合の重合条件は次の通りである。

溶媒：アルコール類が好ましいが、その他エチレン、酢酸ビニル及びエチレン酢酸ビニル共重合体を溶解し得る有機溶剤（ジメチルスルホキシドなど）を用いることができる。アルコール類としてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等を用いることができ、特にメチルアルコールが好ましい。

触媒：2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビスー（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2-アゾビスー（4-メチル-2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2-アゾビスー（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2-アゾビスー（2-シクロプロピルプロピオニトリル）等のアゾ系開始剤、およびイソブチリルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエイト、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物系開始剤等を用いることができる。

温度：-20～90℃、好ましくは0℃～80℃、より好ましくは20℃～70℃

時間（連続式の場合は平均滞留時間）：2～15時間、好ましくは3～11時間

重合率：仕込みビニルエステルに対して5～90%、生産性の観点からは好まし

くは30～80%である。

重合後の溶液中の樹脂分: 5～85%、好ましくは20～70%

共重合体中のエチレン含有率: 好ましくは20～60モル%、さらに好適には22～55モル%、最適には24～50モル%

【0018】

なお、エチレンと酢酸ビニル以外にこれらと共重合し得る単量体、例えば、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン等の α -オレフィン; アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸またはその無水物、塩、あるいは、モノまたはジアルキルエステル等; アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類; アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類; エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸またはその塩; アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を少量共存させることも可能である。

【0019】

EV OHは共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002～0.2モル%を含有することができる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

【0020】

所定時間の重合後、所定の重合率に達した後、必要に応じて重合禁止剤を添加し、未反応のエチレンガスを蒸発除去した後、未反応酢酸ビニルを追い出す。エチレンを蒸発除去したエチレン酢酸ビニル共重合体溶液から未反応の酢酸ビニルを追い出す方法としては、例えば、ラシヒリングを充填した塔の上部から該共重合体溶液を一定速度で連続的に供給し、塔下部よりメタノール等の有機溶剤蒸気を吹き込み塔頂部よりメタノール等の有機溶剤と未反応酢酸ビニルの混合蒸気を留出させ、塔低部より未反応酢酸ビニルを除去した該共重合体溶液を取り出す方

法などが採用される。

【0021】

未反応酢酸ビニルを除去したエチレンービニルエステル共重合体溶液にアルカリ触媒を添加し、該共重合体中の酢酸ビニル部分をけん化する。けん化方法は、連続式、回分式いずれも可能である。アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカリ金属アルコラートなどが用いられる。また、けん化に用いる溶媒としては、メタノールが好ましい。例えば、けん化条件は次の通りである。

該共重合体溶液濃度；10～50%

反応温度；30～150℃

触媒使用量；0.005～0.6等量（酢酸ビニル成分あたり）。

時間（連続式の場合、平均滞留時間）；10分～6時間

【0022】

一般に、連続式でけん化する場合には、けん化により生成する酢酸メチルをより効率的に除去できるので、回分式の場合に比べて少ない触媒量で高いけん化度の樹脂が得られる。また、連続式の場合にはけん化により生成するEVOHの析出を防ぐため、より高い温度でけん化する必要がある。したがって、連続式では下記の範囲の反応温度および触媒量とすることが好ましい。

反応温度；70～150℃

触媒使用量；0.005～0.4等量（酢酸ビニル成分当たり）

【0023】

前述のように、特に溶融安定性に優れたロングラン性の良好なEVOH組成物を製造する場合には、EVOHの残存アセチル基量が0.2モル%以下であることが好ましく、0.1モル%以下であることがより好ましく、0.05モル%以下であることが特に好ましいが、このようなEVOHを得るためにけん化条件をさらに以下のように調整することが好ましい。

【0024】

残存アセチル基量が0.1モル%以下のEVOHを得る方法としては、連続式が好ましい。連続式で残存アセチル基量が0.1モル%以下のEVOHを得る方

法としては、例えば、けん化反応塔の複数箇所から触媒を添加する方法、触媒使用量を多くする方法、けん化反応塔の下部から吹き込むメタノールの量を多くする方法などが挙げられる。また、回分式で残存アセチル基量 0.1 モル%以下の EVOH を得る方法としては、例えば、触媒を複数回に分けて添加する方法、触媒使用量を多くする方法、けん化反応槽にメタノール蒸気あるいは窒素ガスを吹き込む量を多くする方法などが挙げられる。

【0025】

得られたけん化後の EVOH のアルコール溶液から、EVOH ペレットを製造する方法は特に限定されない。好適には、EVOH のアルコール溶液を、凝固浴中にストランド状に析出させた後、該ストランドを切断することにより含水ペレットが得られる。析出に際しては、アルコール溶液を濃縮することによってけん化時よりも EVOH 濃度を上昇させておいても良いし、メタノールの一部又は全部を水で置換して、EVOH の水／アルコールの混合溶液又は EVOH の含水組成物としておいても良い。これを水中、あるいはアルコールを少量含むアルコール水溶液中に押出してストランド状に析出させてから切断することで含水ペレットが得られる。また、ストランド状に析出させずに、流動状態のままで切断し、水中で凝固させてペレットを製造することもできる。

【0026】

以上のようにして得られる含水ペレットは多孔質であり、けん化触媒残渣または還元剤残渣を水洗除去しやすく、その後の添加剤の添加や、乾燥操作も容易である。このような含水ペレットの含水率は 10～80 重量%であることが、上記操作上の利点が大きく好適である。含水率はより好適には 20 重量%以上であり、さらに好適には 30 重量%以上である。また、より好適には 70 重量%以下であり、さらに好適には 60 重量%以下である。

【0027】

こうして得られた含水ペレットは、通常けん化触媒残渣であるアルカリ金属塩、例えば酢酸ナトリウムを含んでおり、そのために着色などの問題が生じるため、洗浄して除去することが好ましい。通常、洗浄前の含水ペレットのアルカリ金属塩含有量はアルカリ金属換算で $100 \sim 10000 \mu\text{mol/g}$ (EVOH 重

量当り) 程度である。洗浄方法は特に限定されないが、水で洗浄する方法が好適である。このとき洗浄液として使用する水は、アルカリ金属イオンを効率的に除去するために、酢酸などの酸の水溶液であってもよい。また、水による洗浄と酸による洗浄を併用して、効率的にけん化触媒残渣の含有量を減少させることも好ましい。

【0028】

洗浄後の含水ペレットのアルカリ金属含有量をアルカリ金属換算で $0 \sim 50 \mu\text{mol/g}$ (EVOH重量当り) まで減少させることが好適である。アルカリ金属含有量の上限は、より好ましくは $40 \mu\text{mol/g}$ であり、さらに好ましくは $30 \mu\text{mol/g}$ であり、特に好ましくは $20 \mu\text{mol/g}$ である。けん化触媒残渣は、通常、酢酸のアルカリ金属塩の形で含まれているから、洗浄後の含水ペレットのアルカリ金属含有量を十分に低減させておくことによって、カルボン酸根の含有量を低減したEVOH組成物が得られやすくなる。

【0029】

含水ペレットを洗浄する方法は特に限定されるものではなく、回分式処理容器又は連続式処理容器のいずれも使用可能である。中でも、塔式容器内で連続的にペレットを供給して処理する方法が、生産性の観点から好適である。

【0030】

本発明で得られるエチレンービニルアルコール系共重合体には、成形品の熱安定性、ロングラン性、色相、接着性等を改善する目的で、各種の添加剤を使用することが好ましい。各種添加剤としては、アルカリ金属塩 (A)、ホウ素化合物 (B)、カルボン酸またはその塩 (C)、リン系化合物 (D)、アルカリ土類金属塩 (E)、炭酸ガス等の中から、目的に応じて必要量を添加する事ができる。

【0031】

添加剤を該共重合体に添加する方法としては、EVOHに直接上記添加剤を添加する方法、EVOHに上記添加剤を噴霧する方法、押出機等で上記添加剤とEVOHを混練して含有せしめる方法、EVOHの溶液に上記添加剤を添加して含有せしめる方法、又はEVOHを不均一系にて、上記添加剤を含む溶液で処理して含浸せしめる方法等を例示することができる。これらの中でも添加剤の水溶液

と該共重合体を接触させる方法が好ましく用いることができるが、これに限定されるものではない。

【0032】

前記水溶液が、アルカリ金属塩（A）を含有することが、層間接着性及びロングラン性を確保する点から好ましい。アルカリ金属塩（A）の含有量の好適な範囲は含水ペレットの含水率の影響を受けるが、一般に0.05～40mmol/Lであることが好ましい。前記水溶液のアルカリ金属塩（A）の含有量のより好適な下限は0.1mmol/Lである。また、より好適な上限は20mmol/Lである。本発明のEVOHからなる樹脂組成物中に含まれるアルカリ金属濃度は、10～1000ppmであることが好ましく、20～500ppmの範囲であることが、さらに好ましい。

【0033】

アルカリ金属塩（A）のカチオン種は特に限定されない。リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩及びセシウム塩から選択されるが、ナトリウム塩及びカリウム塩が好適であり、カリウム塩が特に好適である。カリウム塩を使用することで、層間接着性及びロングラン性がともに優れたEVOH樹脂組成物が得られる。

【0034】

アルカリ金属塩（A）のアニオン種も特に限定されない。炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、水酸化物、カルボン酸塩等として添加することができ、中でも、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸水素塩及び水酸化物として添加することが好ましい。また、下記に示すように、ホウ酸塩として添加することも好ましい。特に優れたロングラン性、熱安定性が要求される場合には、カルボン酸塩を使用しないほうが好ましい。

【0035】

また、前記水溶液がホウ素化合物（B）を含有することが、熔融成形時のロングラン性、ダイリップ部の目やに発生を改善できる点から好ましい。また、ホウ素化合物の添加量によって、得られる樹脂組成物のMIを制御することが可能である。ホウ素化合物を該樹脂組成物中に添加する場合には、当該水溶液中のホウ

素化合物 (B) の濃度がホウ素元素換算で $0.1 \sim 50 \text{ mmol/L}$ であることが、適当な量のホウ素化合物 (B) を乾燥樹脂組成物ペレット中に含有させることができ、好適である。ホウ素化合物 (B) の濃度の下限値は、より好適には 0.5 mmol/L 以上であり、さらに好適には 1 mmol/L 以上である。またその上限値は、より好適には 40 mmol/L 以下であり、さらに好適には 30 mmol/L 以下である。 50 mmol/L を超えると、EVOH樹脂組成物がゲル化しやすく、成形品の外観が悪化する虞がある。

【0036】

前記水溶液の調製に用いられるホウ素化合物 (B) としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられるが、これらに限定されない。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物の中でもオルトホウ酸（以下、単にホウ酸と表示する場合がある）が好ましい。

【0037】

カルボン酸またはその塩 (C) としては、特に限定されないが、好ましいカルボン酸類としては、酢酸、プロピオン酸、乳酸、酪酸等のアルキルカルボン酸が上げられ、その塩としては、カリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等が上げられる。なかでも酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムがより好ましく使用される。

【0038】

また、特に優れたロングラン性、熱安定性が要求される場合には、前記水溶液は、カルボン酸又はその塩 (C) を含有しないことが望ましい。ただし、このことはEVOH樹脂中に残存しているカルボン酸又はその塩 (C) が前記水溶液中に溶け出して、その結果含まれるようになることを排除するものではない。また、本発明の効果を阻害しない範囲でカルボン酸又はその塩 (C) を含有することを排除するものでもない。

【0039】

溶融成形時のロングラン性、耐着色性、特に高温成形時の耐着色性、及び層間接着性のバランスを取るためには、前記水溶液がリン酸化合物(D)を含有することが好ましい。適当な量のリン酸化合物(D)を含有することで、得られるEVOH樹脂組成物を溶融成形した際の成形物の着色及びゲル・ブツの発生を抑制することが可能である。リン酸化合物(D)を添加する場合の、水溶液中のリン酸化合物(D)の濃度の上限値は、リン酸根換算で好適には 10 mmol/L であり、より好適には 5 mmol/L であり、さらに好適には、 2 mmol/L である。一方、リン酸化合物(D)を添加する場合の、水溶液中のリン酸化合物(D)の濃度の下限値は、リン酸根換算で好適には 0.01 mmol/L であり、より好適には 0.05 mmol/L であり、さらに好適には、 0.1 mmol/L である。

【0040】

当該水溶液の調製に用いられるリン酸化合物(D)としては、リン酸、亜リン酸などの各種の酸やその塩などが例示される。リン酸塩としては第一リン酸塩、第二リン酸塩、第三リン酸塩のいずれの形で含まれていてもよく、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。中でもリン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウムの形でリン酸化合物(D)を添加することが好ましい。

【0041】

前記水溶液は、アルカリ土類金属塩(E)を含有していても良いが、アルカリ土類金属塩は難溶性の炭酸塩を形成しやすいため、大量に添加するのは適当ではない。用途によっては、適当な量を添加することで、得られるEVOH樹脂組成物を溶融成形した際のロングラン性を改善することが可能な場合がある。アルカリ土類金属塩(E)の添加は任意であるが、添加する場合の当該水溶液中のアルカリ土類金属塩(E)の濃度はアルカリ土類金属換算で $0\sim 10\text{ mmol/L}$ の範囲であり、アルカリ土類金属塩(E)を乾燥樹脂組成物ペレット中に含有させることができ好適である。またその上限値は、より好適には 5 mmol/L 以下であり、さらに好適には 3 mmol/L 以下である。

【0042】

アルカリ土類金属塩（E）のカチオン種は特に限定されない。マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ストロンチウム塩などが挙げられるが、マグネシウム塩とカルシウム塩が好適である。アルカリ土類金属塩（E）のアニオン種も特に限定されない。炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、水酸化物、カルボン酸塩等として添加することができ、中でも、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸水素塩及び水酸化物として添加することが好ましい。通常上記のアルカリ土類金属塩は水に難溶性のものが多く、炭酸の存在により溶解度が大きくなる。ただし、特に優れたロングラン性、熱安定性が要求される場合には、カルボン酸塩ではないほうが良い。

【0043】

前記水溶液の含有する炭酸ガスの量は特に限定されるものではなく、適宜調整されるものであるが、空気中に存在する炭酸ガスが自然に溶解するような程度の量よりも多い量を溶解させる必要がある。水溶液中の炭酸ガスの濃度（遊離の二酸化炭素と炭酸の合計）は、好適には0.5 mmol/L以上で、より好適には2 mmol/L以上、さらに好ましくは10 mmol/L以上の範囲である。また、炭酸ガスの溶解度を上げるために、1.5～10気圧程度の加圧条件下で処理を行っても良い。連続式処理容器、特に塔式容器を使用して、連続的にペレットを供給して処理する方法を採用する場合、水溶液中の炭酸ガス濃度が高すぎる場合には、EVOHペレットの周囲に気泡が発生し、樹脂の沈降性に悪影響を及ぼす場合がある。したがって、このような連続式処理工程が適用される場合には、水溶液中の炭酸ガス濃度が飽和炭酸ガス濃度よりも低いほうが好ましい場合がある。この場合の炭酸ガス濃度は、飽和炭酸ガス濃度未満の値に設定され、好適には飽和炭酸ガス濃度の0.95倍以下、より好適には飽和炭酸ガスの0.9倍以下に設定される。この濃度は、処理液の温度や圧力にも影響して決定される。一方、回分式処理容器を使用する場合には、通常上記沈降性の問題は生じないが、必要に応じて炭酸ガス濃度の上限値を連続式処理容器と同様に設定することができる。

【0044】

前記添加剤及び必要に応じて炭酸ガスを含有する水溶液のpHは、3.5～7

． 0 であることが好適である。一定量以上の炭酸ガスを含有することで、このような酸性の水溶液にすることができる。pH の値はより好適には 3.8 以上であり、さらに好適には 4 以上である。また pH の値はより好適には 6.8 以下であり、さらに好適には 6.5 以下であり、最適には 6.0 以下である。

【0045】

前記添加剤を含有する水溶液の調整方法は特に限定されない。炭酸ガスを使用する場合、予め炭酸ガスを溶解させた水溶液の中に、上記添加剤から選択される少なくとも 1 種の添加剤を添加しても良い。逆に、上記添加剤から選択される少なくとも 1 種の添加剤を予め溶解させた水溶液の中に炭酸ガスを溶解させても良い。また、それぞれの水溶液を予め作成しておいて、それを混合しても構わない。

【0046】

前記水溶液に EVOH 樹脂を接触させる方法は特に限定されるものではないが、EVOH 樹脂を前記水溶液に浸漬する方法が望ましい。前記水溶液に EVOH 樹脂を浸漬する際の EVOH 樹脂の形状は、粉末、粒状、球状、円柱形ペレット状等の任意の形状であってよいが、例えば前述のようにして得られた含水 EVOH ペレットを前記水溶液に接触させることが好適である。含水状態にあるペレットを水溶液に浸漬することで、上記添加剤を EVOH 樹脂ペレット中に効率良くかつ均一に含有させることができる。水溶液に浸漬する前の含水ペレットの含水率は、10～80 重量%であることが好適である。含水率はより好適には 20 重量%以上であり、さらに好適には 30 重量%以上である。また、より好適には 75 重量%以下であり、さらに好適には 70 重量%以下である。

【0047】

EVOH 樹脂に接触させる前記水溶液の温度は特に限定されるものではないが、酸性ガスとして炭酸ガスを使用する場合は、10～90℃であることが好ましい。10℃未満では、上記添加剤成分を EVOH 樹脂ペレット中に均一に含有させるのに時間がかかる虞があり、90℃を超えると、炭酸ガスの飽和溶解度が低下し、十分な量の炭酸ガスを前記溶液中に含有させることが困難な場合があるとともに、ペレット同士が融着する虞もある。前記水溶液の温度は、より好適には

20℃以上であり、さらに好適には30℃以上である。また、より好適には85℃以下であり、さらに好適には80℃以下である。70℃以上の高い温度で接触させる場合は炭酸の溶解度が少なくなるので、1.5～10気圧程度の加圧下で接触させることが好適である。

【0048】

EVOH樹脂を前記水溶液に接触させる時間は、EVOH樹脂の形態によってその好適範囲が異なるが、1～10mm程度のペレットの場合には1時間以上であることが好ましく、2時間以上であることがより好ましい。

【0049】

EVOH樹脂を前記水溶液に接触させる方法は特に限定されない。EVOH樹脂を予め水に接触させておいて、炭酸ガスや添加剤を後から水中に溶解させることもできるが、予めこれらを溶解させて調整した水溶液をEVOH樹脂と接触させる方法が、添加剤を均一に含有する安定した品質のEVOH樹脂組成物が得られて好ましい。

【0050】

EVOH樹脂を前記水溶液に接触させる方式は、バッチ方式、連続方式のいずれによる方式も採用可能である。連続方式においては、例えば塔型の容器の中でEVOH樹脂を徐々に下方に移動させながら、連続的に供給される水溶液と接触させる方法などが、好適なものとして挙げられる。

【0051】

また、複数の水溶液を調製して、複数回に分けて接触させても構わない。例えば、最初にアルカリ金属塩(A)又はホウ素化合物(B)のみを含有する水溶液と接触させておいてから、続いてアルカリ金属塩(A)又はホウ素化合物(B)に加えて炭酸ガスも含有する水溶液と接触させるような方法も採用できる。

【0052】

EVOH樹脂、好適にはEVOH樹脂ペレットは、前記水溶液に浸漬した後、脱液してから乾燥工程に供される。乾燥方法は特に限定されず、熱風乾燥機などを使用することができる。乾燥機は流動式乾燥機であっても静置式乾燥機であっても良く、これらを組み合わせて使用してもよい。この中でも、初めに流動乾燥

法で乾燥し、引き続いて静置乾燥法で乾燥する方法が好適である。乾燥温度は特に限定されないが、通常 70～120℃程度の温度が採用され、乾燥が進むにつれて温度を上昇させることもできる。乾燥後の含水率は通常 1 重量%以下であり、好適には 0.5 重量%以下である。こうして得られた乾燥ペレットが、以後の成形工程に供される。

【0053】

本発明の EVOH において、エチレン単位(III)、ビニルアルコール単位(IV)およびビニルエステル単位(V)の繰り返し単位の合計量(III+IV+V)に対して、EVOHの重合体末端のカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計量の比率 $(I+II) / (III+IV+V)$ で表される末端カルボン酸及びラクトン環量が 0.12 モル%以下の範囲であることが好ましく、0.10 モル%以下の範囲であることがさらに好ましい。

【0054】

また、本発明の EVOH は、1, 2-グライコール量 A が $A < 1.28 - 0.0189 \times E$ を満たすような範囲であることが望ましい(E はエチレン含量)。前記範囲を上回ると、ガスバリア性が著しく低下する。また熱処理・成形加工の際に、フィッシュアイやブツも生じ易い。

【0055】

また、本発明の EVOH は短鎖分岐量が 0.20 モル%以下であることが良い。好ましくは 0.16 モル%以下であることが好適であり、最も好ましくは 0.13 モル%以下であることがより最適である。短鎖分岐量が前記範囲を上回ると熱処理・成形加工の際にロングラン性が悪化しフィッシュアイやブツが生じ易い。

【0056】

また、本発明は、エチレンービニルエステル系共重合体からエチレンービニルアルコール系共重合体を製造するにあたり、還元剤を接触させる工程を含むことを特徴とする、エチレン単位(III)、ビニルアルコール単位(IV)およびビニルエステル単位(V)の繰り返し単位からなるエチレンービニルアルコール系共重合体において、上記した繰り返し単位の合計量(III+IV+V)に対する上記した

エチレンービニルアルコール系共重合体の重合体末端のカルボン酸類単位 (I) 及びラクトン環単位 (II) の合計量の比率 $(I + II) / (III + IV + V)$ が 0.12 モル% 以下であることを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法に関する。上記した製造方法としては、エチレンービニルエステル系重合体に還元剤を接触させた後、けん化してもよいし、エチレンービニルエステル系共重合体をけん化して得られたエチレンービニルアルコール共重合体に対して還元剤を接触させてもよい。

【0057】

エチレンービニルエステル共重合体およびエチレンービニルアルコール系共重合体から選択される少なくとも 1 種を還元剤と接触させる方法としては、上記した共重合体を所定の有機溶剤の溶液とし、還元剤を添加して反応させる方法が好ましく用いられる。

【0058】

還元反応に使用される有機溶剤としては、該共重合体、該還元剤を溶解させるものであれば、いづれでも選択できるが、DMF, DMSO, ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、THF、ヘキサフルオロイソプロパノール等から選ばれる単独の溶剤、または 2 種以上を組み合わせ得られる混合溶剤が好ましく使用される。

【0059】

使用される還元剤としては、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステル等のカルボニル化合物を還元する化合物であれば特に制限は無いが、還元反応後水洗等によって容易に除去できる還元剤が好ましく使用される。そのような還元剤の例としては、トリエチルアミンボラン、ソジウムヒドロボレート、リチウムアルミニウムハイドライド等が好ましく使用される。

【0060】

還元剤の使用量は、共重合体に対して、0.001 重量% ~ 100 重量% の範囲で使用できる。下限量は、共重合体に対して 0.01 重量% 以上であることが好ましく、0.1 重量% 以上であることがさらに好ましい。上限量は 80 重量%

であることが好ましく、60重量%以下であることがさらに好ましい。還元剤の使用量が0.001重量%未満の場合、還元反応の効率が悪くなって共重合体の末端カルボン酸量が効果的に低減されず、ロングラン性はあまり改善されない。また、還元剤の使用量が、100重量%を越えると、共重合体中から還元剤の抽出分別が困難となり、熱安定性、色相等が悪化する恐れがある。

【0061】

エチレンービニルエステル系共重合体、またはエチレンービニルアルコール系共重合体と還元剤とを接触させるときの温度は、使用する還元剤の種類、量、溶剤の種類によって異なるが、一般には0℃～300℃、好ましくは30～250℃、さらに好ましくは50～150℃の範囲である。

【0062】

また、エチレンービニルエステル系共重合体、またはエチレンービニルアルコール系共重合体と還元剤との接触は、窒素雰囲気で行うことが好ましい。

【0063】

また、本発明は、エチレン、およびビニルエステル類を共重合する際に、特定の範囲の重合温度、特定の範囲の重合率でエチレンービニルエステル共重合体を得、けん化を行うことを特徴とするエチレン単位(III)、ビニルアルコール単位(IV)およびビニルエステル単位(V)の繰り返し単位からなるエチレンービニルアルコール系共重合体において、上記した繰り返し単位の合計量(III+IV+V)に対する上記したエチレンービニルアルコール系共重合体の重合体末端のカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計量の比率 $(I+II)/(III+IV+V)$ が0.12モル%以下であることを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法である。

【0064】

EVOHの重合体末端のカルボン酸類、およびラクトン環を本発明で規定した範囲とするには、重合率にも依存するため必ずしも限定されないが、重合温度として0～50℃の条件であることが好ましく使用される。

【0065】

重合条件によりEVOHの重合体末端のカルボン酸類、およびラクトン環を本

発明で規定した範囲とするには、重合温度にも依存するため必ずしも限定されないが、重合率として5～30%の条件であることが好ましく使用される。

【0066】

本発明のEVOHは、溶融成形時のロングラン性に優れる、新規な共重合体である。該EVOHは、前記した製造方法によって製造されるものであるが、前記した製造方法で製造されるものに限定されるものではない。

【0067】

たとえば、EVOHの重合体末端のカルボン酸類およびラクトン環を特定の末端封鎖剤と反応させることによって、目的とするEVOHを得ることができる。末端封鎖剤としては、特に限定されるものではないが、カルボン酸、カルボン酸塩、ラクトン環と反応するものであれば良い。そのような化合物の具体例としては、エポキシ系化合物、アミン系化合物、カルボジイミド系化合物などが挙げられる。

【0068】

本発明のEVOHからなる樹脂組成物の好適なメルトフローレート(MFR)(190℃、2160g荷重下で測定;但し、融点が190℃付近あるいは190℃を越えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、メルトフローレートを縦軸(対数)としてプロットし、190℃に外挿した値)は好適には0.1～200g/10min.である。MFRの下限はより好適には0.2g/10min.以上であり、さらに好適には0.5g/10min.以上であり、最適には1g/10min.以上である。また、MFRの上限はより好適に50g/10min.以下であり、さらに好適には30g/10min.以下であり、最適には15g/10min.以下である。該メルトフローレートが該範囲よりも小さい場合には、成形時に押出機内が高トルク状態となって押出加工が困難となり、また該範囲よりも大きい場合には成形物の機械強度が不足して好ましくない。

【0069】

また、本発明で用いられるEVOHの極限粘度は0.03～1.5dl/g、好ましくは0.05～1.0dl/g、更に好ましくは0.07～0.8dl/g

g の範囲から選択するのが良い。極限粘度が許容範囲を下回ると熔融成形性に劣り、押出成形をして得られたフィルムに厚さ斑が生じやすくなり、極限粘度が前記範囲を上回ると成形物の外観を悪化させやすい。

【0 0 7 0】

本発明の E V O H に、重合度、エチレン含量及びアセチル基残量の異なる E V O H をブレンドし熔融成形することも可能である。また、他の各種可塑剤、滑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種繊維などの補強剤などを適量添加することも可能である。好適にはペレットの形で熔融成形工程に供される。

【0 0 7 1】

得られた本発明の E V O H からなる樹脂組成物は熔融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、繊維等、各種の成形物に成形される。なかでもフィルムは、長時間の成形を行う場合が多く、しかもロングラン成形において問題となりやすいゲルやブツが外観上の問題として顕在化しやすいことから、本発明の樹脂組成物を使用するのに適した用途である。

【0 0 7 2】

これらの成形物は再使用の目的で粉砕し再度成形することも可能である。また、フィルム、シート、繊維等を一軸又は二軸延伸することも可能である。熔融成形法としては押出成形、インフレーション押出、ブロー成形、熔融紡糸、射出成形等が可能である。熔融温度は該共重合体の融点等により異なるが 1 5 0 ~ 2 7 0 °C 程度が好ましい。

【0 0 7 3】

本発明の樹脂組成物は、当該樹脂組成物のみの単層からなる成形物としても使用可能であるが、層間接着性に優れることから、当該樹脂組成物からなる少なくとも 1 層を含む多層構造体とすることが好適である。多層構造体の層構成としては、本発明の樹脂組成物を E、接着性樹脂を A d、熱可塑性樹脂を T で表わすと、E / T、T / E / T、E / A d / T、T / A d / E / A d / T 等が挙げられるが、これに限定されない。ここで示されたそれぞれの層は単層であってもよいし、場合によっては多層であってもよい。

【0074】

上記に示す多層構造体を製造する方法は特に限定されない。例えば、本発明の樹脂組成物からなる成形物（フィルム、シート等）上に熱可塑性樹脂を熔融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材上に本発明の樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、熱可塑性樹脂とEVOHからなる樹脂組成物を共押出又は共射出する方法、更には本発明の樹脂組成物より得られた成形物と他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。なかでも、共押出又は共射出する方法が好適である。

【0075】

本発明の樹脂組成物と熱可塑性樹脂との共押出成形の方法は特に限定されず、マルチマニホールド合流方式Tダイ法、フィードブロック合流方式Tダイ法、インフレーション法などが好適なものとして例示される。また、共射出成形の方法も特に限定されず、一般的な手法を用いることができる。

【0076】

本発明の樹脂組成物と積層するのに用いられる熱可塑性樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンプロピレン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体（炭素数4～20の α -オレフィン）、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又はその共重合体、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエステルエラストマー、ナイロン-6、ナイロン-6, 6等のポリアミド樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリカーボネート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどが挙げられる。上記の中でも、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンプロピレン共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエステルが好ましく用いられる。

【0077】

本発明の樹脂組成物と熱可塑性樹脂とを積層するに際し、接着性樹脂を使用す

る場合があり、この場合の接着性樹脂としてはカルボン酸変性ポリオレフィンからなる接着性樹脂が好ましい。ここでカルボン酸変性ポリオレフィンとは、オレフィン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物を化学的（たとえば付加反応、グラフト反応により）結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体のことをいう。また、ここでオレフィン系重合体とはポリエチレン（低圧、中圧、高圧）、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン、オレフィンと該オレフィンとを共重合し得るコモノマー（ビニルエステル、不飽和カルボン酸エステルなど）との共重合体、たとえばエチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンアクリル酸エチルエステル共重合体などを意味する。このうち直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニルの含有量 5～55 重量%）、エチレンアクリル酸エチルエステル共重合体（アクリル酸エチルエステルの含有量 8～35 重量%）が好適であり、直鎖状低密度ポリエチレン及びエチレン酢酸ビニル共重合体が特に好適である。エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物とはエチレン性不飽和モノカルボン酸、そのエステル、エチレン性不飽和ジカルボン酸、そのモノ又はジエステル、その無水物があげられ、このうちエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物が好適である。具体的にはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステルなどが挙げられ、なかんずく、無水マレイン酸が好適である。

【0078】

エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物のオレフィン系重合体への付加量又はグラフト量（変性度）はオレフィン系重合体に対し 0.01～15 重量%、好ましくは 0.02～10 重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物のオレフィン系重合体への付加反応、グラフト反応は、たとえば溶媒（キシレンなど）、触媒（過酸化物など）の存在下でラジカル重合法などにより得られる。このようにして得られたカルボン酸変性ポリオレフィンの 190℃、2160 g 荷重下で測定したメルトフローレート（MFR）は 0.2～30 g/10 分であることが好ましく、より好ましくは 0.5～10 g/10 分である。こ

これらの接着性樹脂は単独で用いてもよいし、また二種以上を混合して用いることもできる。

【0079】

このようにして得られた共押出多層構造体又は共射出多層構造体を二次加工することにより、各種成形品（フィルム、シート、チューブ、ボトルなど）を得ることができる。たとえば以下のようなものが挙げられる。

- (1) 多層構造体（シート又はフィルムなど）を一軸又は二軸方向に延伸し、必要に応じて熱処理することによる多層共延伸シート又はフィルム
- (2) 多層構造体（シート又はフィルムなど）を圧延することによる多層圧延シート又はフィルム
- (3) 多層構造体（シート又はフィルムなど）真空成形、圧空成形、真空圧空成形等、熱成形加工することによる多層トレーカップ状容器
- (4) 多層構造体（パイプなど）からのストレッチブロー成形等によるボトル、カップ状容器
- (5) 多層構造体（パリソンなど）からの二軸延伸ブロー成形等によるボトル状容器

【0080】

このような二次加工法には特に制限はなく、上記以外の公知の二次加工法も採用できる。このようにして得られた共押出多層構造体あるいは共射出多層構造体は層間接着性に優れ、外観が良好で臭気の発生が抑制されているから、各種食品容器の材料、例えば、包装用フィルム、深絞り容器、カップ状容器、ボトル等の材料として好適に用いられる。

【0081】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。特性値の測定方法及び評価方法は次の方法による。

【0082】

- (1) EVOHの一次構造の定量（NMR法）

測定条件

装置名 : 日本電子製 超伝導核磁気共鳴装置 Lambda 500
観測周波数 : 500 MHz (1H)、125.6 MHz (13C)
溶媒 : DMSO-D6、水/メタノール (4:6)
ポリマー濃度 : 4 wt % (H-NMR)、10 wt % (C-NMR)
測定温度 : 95℃ (H-NMR、C-NMR)、40℃ (H-NMR)
積算回数 : 600回 (H-NMR)、50000回 (C-NMR)
パルス繰り返し時間 : 4秒 (H-NMR)、3秒 (C-NMR)
サンプル回転速度 : 10~12 Hz

【0083】

解析方法

下記の方法の一次構造 (重合体末端のカルボン酸及びラクトン環量、残存アセチル基量、エチレン含量、1,2-グライコール量、短鎖分岐量) を解析した。

【0084】

(1-1) 末端カルボン酸及びラクトン環量測定

重合体末端のカルボン酸及びラクトン環量である末端カルボン酸及びラクトン環量はH-NMR測定 (水/メタノール溶媒、80℃で測定) を用いて算出した (化学シフト値はTMSのピーク0 ppmを基準とした)。図1のチャートに示すように0.7~2.0 ppmのメチレン水素の積分値 (I_1)、2.2~2.5 ppmのピークの積分値 (I_2)、2.5~2.65 ppmのピークの積分値 (I_3) を用いて、下記の数式1により末端カルボン酸及びラクトン環量の算出を行った。ここで積分値 (I_2)、(I_3) は末端カルボン酸及びラクトン環由来のピークに関するものである。また下記の式にある E_t とはエチレン含量 E のことである。

【0085】

【数1】

$$\text{末端カルボン酸及びラクトン環量 (モル\%)} = \frac{(E_t + 100)(2I_6 + I_7)}{200I_5 + (2I_6 + I_7)/2} \times 100$$

【0086】

(1-2) 残存アセチル基量測定

残存アセチル基量はH-NMR測定(DMSO溶媒、40℃と95℃で測定)を用いて算出した(化学シフト値は溶媒のピーク2.5ppmを基準とした)。図2, 3のチャートに示すように0.7~2.0ppmのメチレン水素の積分値(I_1)、(I_3)を基準として、それぞれの積分値をもとめる。残存アセチル基量は図2の3.7~4.0ppmのピークの積分値(I_2)、図3の3.1~3.7ppmのピークの積分値(I_4)、1.9~2.1ppmのピークの積分値(I_6)を用いて、下記の数式2により残存アセチル基量の算出を行った。ここで積分値(I_2)、(I_4)はビニルアルコールのメチン水素由来のピークに関するものであり、積分値(I_6)は残存アセチル基のメチル水素由来のピークに関するものである。

【0087】

【数2】

$$\text{残存アセチル基量 (モル\%)} = \frac{I_5/3I_3}{I_2/I_1 + (3I_4 + I_6)/3I_3} \times 100$$

【0088】

(1-3) エチレン含量測定法

エチレン含量はH-NMR測定(DMSO溶媒、40℃と95℃で測定)を用いて算出した(化学シフト値は溶媒のピーク2.5ppmを基準とした)。図2, 3のチャートに示すように0.7~1.8ppmのメチレン水素の積分値(I_1)、(I_3)を基準として、それぞれの積分値をもとめた。図2, 3の積分値(I_1)、(I_2)、(I_3)、(I_4)、(I_5)、(I_6)を用いて、下記の数式3によりエチレン含量の算出を行った。

【0089】

【数3】

$$\text{エチレン含量 (モル\%)} = \frac{3I_1I_3 - 2I_1(3I_4 + I_6) - 6I_2I_3}{3I_1I_3 + 2I_1(3I_4 + I_6) + 6I_2I_3} \times 100$$

【0090】

(1-4) 1, 2-グリコール量測定方法

1, 2-グリコール量はH-NMR測定(DMSO溶媒、40℃と95℃で測定)を用いて算出した(化学シフト値は溶媒のピーク2.5 ppmを基準とした)。図2, 3のチャートに示すように0.7~2.0 ppmのメチレン水素の積分値(I_1), (I_3)を基準として、それぞれの積分値をもとめた。図3の3.1~3.2 ppmのピークの積分値(I_5)を用いて、下記の式4により1, 2-グリコール量の算出を行った。また下記の式にあるEtとはエチレン含量Eのことである。

【0091】

【数4】

$$\text{1,2-グリコール量 (モル\%)} = \frac{1200I_1I_5}{[3I_1I_3 + 2I_1(3I_4 + I_6) + 6I_2I_3](100 + Et)} \times 100$$

【0092】

(1-5) 短鎖分岐量測定方法

短鎖分岐量とは、主鎖に対して分岐している構造の炭素数4~6の末端メチル基量($-CH_2CH_3$)のことを言う。短鎖分岐量はH-NMR測定(DMSO溶媒、40℃と95℃で測定)とC-NMR測定(DMSO溶媒、95℃で測定)を併用し算出した(化学シフト値はH-NMRが溶媒のピーク2.5 ppmを基準とし、C-NMRがTMSのピーク0 ppmを基準とした)。まず全体の末端メチル量(主鎖と分岐の和)の算出を行った。図3のチャートに示すように0.7~2.0 ppmのメチレン水素の積分値(I_3)を基準として、それぞれの

積分値をもとめる。0.7～0.85 ppmのピークの積分値 (I_7) を用いて、下記の数式5を用いて、末端メチル ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) 量の算出を行った。図4のチャートに示すように8～12 ppm (高磁場側 (I_8)、低磁場側 (I_9))、12～16 ppm (高磁場側 (I_{10})、低磁場側 (I_{11})) のピークの積分値と上記でもとめられた末端メチル量を用いて、下記の数式6により短鎖分岐量の算出を行った。

【0093】

【数5】

$$\text{末端メチル量 (モル\%)} = \frac{4I_1I_3I_7}{3I_1I_3 + 2I_1(3I_4 + I_6) + 6I_2I_3} \times 100$$

【0094】

【数6】

$$\text{短鎖分岐量 (モル\%)} = \frac{I_8 + I_{10}}{I_8 + I_9 + I_{10} + I_{11}} \times \text{末端メチル量 (モル\%)}$$

【0095】

(2) 固有粘度

試料とする乾燥EVOHペレット0.20gを精秤し、これを含水フェノール (水/フェノール=15/85重量%) 40mLに60℃にて4時間加熱溶解させ、温度30℃にてオストワルド型粘度計にて測定し ($t_0=90$ 秒)、下記の数式7により固有 (極限) 粘度 $[\eta]$ をもとめた。

【0096】

【数 7】

$$[\eta] = \frac{(2 \times (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}))^{1/2}}{C}$$

$\eta_{sp} = t / t_0 - 1$ (specific viscosity),

$\eta_{rel} = t / t_0$ (relative viscosity)

C : EVOH 濃度 (g/L)

- ・ t_0 : ブランク (含水フェノール) が粘度計を通過する時間
- ・ t : サンプルを溶解させた含水フェノール溶液が粘度計を通過する時間

【0097】

(3) 粘度平均分子量

数式 3 で求めたエチレン含量および数式 7 で求めた固有粘度 ($[\eta]$) を使用して、下記の数式 8 により、粘度平均重合度 (P_v) を求めた。

【0098】

【数 8】

粘度平均重合度 (P_v) =

$$([\eta] / 0.0013 \times \exp(-0.13 \times E / 100))^{1 / (0.65 - 0.059 \times (E / 100 - 0.2))}$$

【0099】

(4) アルカリ金属塩の定量

乾燥 EVOH ペレットを凍結粉碎により粉碎した。得られた粉碎 EVOH を、呼び寸法 1 mm のふるい (標準フルイ規格 JIS Z-8801 準拠) でふるい分けした。上記のふるいを通じた EVOH 粉末 10 g と 0.01 規定の塩酸水溶液 50 mL を 100 mL 共栓付き三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付け、95℃で 10 時間攪拌、加熱抽出した。得られた抽出液 2 mL をイオン交換水 8 mL で希釈した。前記の希釈された抽出液を (株) 横河電気製イオンクロ

マトグラフィー IC7000 を用いて定量分析し、Na 及び K イオンの量を定量した。なお定量に際してはそれぞれ塩化ナトリウム水溶液及び塩化カリウム水溶液を用いて作成した検量線を使用した。こうして得られた Na 及び K イオンの量から、乾燥 EVOH 中に含まれるアルカリ金属塩 (A) の量を金属元素換算値で得た。

イオンクロマトグラフィー測定条件

カラム : (株) 横河電機製 ICS-C25

溶離液 : 5.0 mL の酒石酸と 1.0 mL の 2, 6-ピリジン

ジカルボン酸を含む水溶液

測定温度 : 40℃

溶離液流速 : 1 mL/min

サンプル打ち込み量 : 50 µL

【0100】

(5) ホウ素化合物 (B) の定量

試料とする乾燥 EVOH チップ 100 g を磁性ルツボに入れ、電気炉内で灰化させた。得られた灰分を 0.01 規定の硝酸水溶液 200 mL に溶解し、原子吸光分析によって定量し、ホウ素換算の量でホウ素化合物の含有量を得た。

【0101】

(6) リン酸根 (D) の定量

EVOH の試料 5 g を 0.01 規定の塩酸水溶液 25 mL に投入し、95℃で 6 時間攪拌した。攪拌後の水溶液について、リン酸根の量をイオンクロマトグラフィーにて定量した。但し、カラムは (株) 横河電機製 ICS-A23 を使用し、溶離液は 2.5 mM の炭酸ナトリウムと 1.0 mM の炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。尚、定量に際しては、リン酸水溶液で作成した検量線を用いた。

【0102】

(7) 単層製膜試験

得られた乾燥 EVOH ペレットを (株) 東洋精機製作所製 20 mm 押出機 D2020 (D (mm) = 20、L/D = 20、圧縮比 2.0、スクリー: フルフ

ライト) を用いて単層製膜を以下の条件で行い、単層フィルムを得た。

押出温度 : C1/C2/C3/Die = 175/200/220/230℃

スクリー回転数 : 40 rpm

吐出量 : 1.3 kg/hr

引取りロール温度 : 80℃

引取りロール速度 : 3.1 m/min

フィルム厚み : 20 μm

【0103】

50 hr-ロングラン性

単層製膜開始から50時間後のフィルムをサンプリングし、フィルム中のゲル状ブツ(肉眼で確認できる約100 μm以上のもの)を確認し、熱安定性の評価を行った。

判定	基準
A	ブツが確認できず、実用に優れる
B	ブツが僅かに確認できるが、実用上問題なし
C	ブツが確認でき、実用に適さない
D	多量のブツが確認でき、全く実用に適さない

【0104】

実施例1

容量が250 Lで内部に冷却用コイルを持つ攪拌機付重合槽において、以下に示すような条件で重合を実施した。

酢酸ビニル 102.7 kg

メタノール 18.4 kg

2, 2-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル) のメタノール溶液(濃度: 1 g/L)

重合開始剤 初期一括仕込み量 102.7 ml

重合途中フィード量 0.32 L/h

重合温度 60℃

重合槽エチレン圧力	39.0 kg/cm ²
重合時間	3.3 hrs
モノマー反応率	9.9%

該共重合反応液を追出塔に供給し、塔下部からのメタノール蒸気の導入により、未反応酢酸ビニルを塔頂より除去した後、該共重合体の45%のメタノール溶液を得た。該共重合体はエチレン含量32モル%、酢酸ビニル含量68モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体組成物（以下、EVAcと略記することがある）である。該共重合体のメタノール溶液を塔式けん化反応器に導入し、以下のような条件でけん化反応を行った。

該共重合体のメタノール溶液濃度	20 wt%
NaOHのメタノール溶液濃度	2 mol/L
NaOH添加量（該共重合体中の酢酸ビニルエステル量に対して）	0.4モル%

けん化温度	60℃
けん化時間	5 hrs

水酸化ナトリウムを3方から添加しながら、塔下部よりメタノール蒸気を吹込み、塔頂より副生する酢酸メチルを除去し、塔底から残存アセチル基が極力低減された改質EVOHのメタノール溶液を得た。該メタノール溶液に重量比メタノール/水=7/3の混合蒸気を吹込み、該溶液中の溶液組成を水/メタノール混合系に変えた後、5℃のメタノール10%水溶液中にストランド析出させ、切断して、該EVOHをペレット状物として単離した。十分に水洗した後、ホウ酸、リン酸2水素カリウム、炭酸水素カリウム、20 mmol/L濃度の炭酸水に浸漬処理して65℃～110℃で乾燥してEVOHペレットを得た。添加剤の分析の結果、該共重合体中のホウ酸含量（ホウ素換算値）は、0.1 wt%、カリウム濃度（カリウム元素換算値）は、140 ppm、リン酸濃度（リン酸根換算値）が、40 ppmであった。また、190℃で測定したMIは、1.7であった。得られたEVOHの微細構造量およびロングラン試験の結果を表1, 2に示す。

【0105】

比較例 1

重合率を50%とした以外は、実施例1に記載した製造方法と同様の操作を行いエチレン含量32モル%のエチレンービニルアルコール共重合体を得た。得られたEVOHの微細構造およびロングラン性試験結果を表1, 2に示した。

【0106】

実施例2

重合率を50%とし、得られたEVAcに対して下記条件にて還元反応を実施した以外は、実施例1の製造方法と同様の操作を行いエチレン含量32モル%のエチレンービニルアルコール共重合体を得た。得られたEVOHの微細構造およびロングラン性試験結果を表1, 2に示した。

【0107】

還元反応条件:

冷却管、攪拌翼、窒素導入管を備えた3L容量のセパラブルフラスコにエチレンー酢酸ビニル共重合体 150g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 900mlを入れ完全に溶解させた。そこへ、ソジウムハイドロボレート粉末を少量ずつ計110g添加し、十分に攪拌、分散させた。その後、窒素気流下、内温を95℃に保持しつつ2時間攪拌した。反応終了後、内容物を水中にあげ、十分に水洗、乾燥後、従来通りのけん化反応により、本発明の目的であるエチレンービニルアルコール共重合体を得た。

【0108】

実施例3

容量が250Lで内部に冷却用コイルを持つ攪拌機付重合槽において、以下に示すような条件で重合を実施した。

酢酸ビニル	79.2kg
-------	--------

メタノール	42.5kg
-------	--------

ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネートのメタノール溶液（濃度：25g/L）	12.7kg
--	--------

重合温度	30℃
------	-----

重合槽エチレン圧力	24.2kg/cm ²
-----------	------------------------

重合時間	3.0hrs
------	--------

モノマー反応率 10.7%

該共重合反応液を追出塔に供給し、塔下部からのメタノール蒸気の導入により、未反応酢酸ビニルを塔頂より除去した後、該共重合体の45%のメタノール溶液を得た。該共重合体はエチレン含量32モル%、酢酸ビニル含量68モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体組成物(EVAc)である。該共重合体のメタノール溶液を塔式けん化反応器に導入し、以下のような条件でけん化反応を行った。

該共重合体のメタノール溶液濃度 20wt%

NaOHのメタノール溶液濃度 2mol/L

NaOH添加量(該共重合体中の酢酸ビニルエステル量に対して) 0.4モル%

けん化温度 60℃

けん化時間 5hrs

水酸化ナトリウムを3方から添加しながら、塔下部よりメタノール蒸気を吹込み、塔頂より副生する酢酸メチルを除去し、塔底から残存アセチル基が極力低減された改質EVOHのメタノール溶液を得た。該メタノール溶液に重量比メタノール/水=7/3の混合蒸気を吹込み、該溶液中の溶液組成を水/メタノール混合系に変えた後、5℃のメタノール10%水溶液中にストランド析出させ、切断して、該EVOHをペレット状物として単離した。十分に水洗した後、ホウ酸、リン酸2水素カリウム、炭酸水素カリウム、20mmol/L濃度の炭酸水に浸漬処理して65℃~110℃で乾燥してEVOHペレットを得た。該EVOHの微細構造量、添加剤の分析結果を表3, 4に示す。該EVOHのロングラン試験の結果も合わせて表3, 4に示す。

【0109】

比較例2

重合率を50%とした以外は、実施例3に記載の製造方法に準じてエチレン-ビニルアルコール共重合体を得た。添加剤の分析結果、微細構造量、ロングラン性の試験結果を表3, 4に示した。

【0110】

【表 1】

	重合 温度 (℃)	重合率 (%)	還元 反応	IFN含量 (モル%)	粘度平均 重合度	カリウム量 (ppm)	リン酸根 (ppm)
実施例 1	60	9.9	なし	32	1100	140	40
実施例 2	60	50	実施	32	1100	140	40
比較例 1	60	50	なし	32	1100	140	40

【0111】

【表 2】

	残存 アセチル基 (モル%)	末端カルボン酸 (IV) + ラク톤環 (V) 合計量 (モル%)	1,2-グリコ -ル量 (モル%)	短鎖分岐量 (モル%)	ロングラ ン性評価
実施例 1	0.01	0.09	0.71	0.15	A
実施例 2	0.01	0.07	0.71	0.15	A
比較例 1	0.01	0.16	0.71	0.14	C

【0112】

【表 3】

	重合 温度 (℃)	重合率 (%)	還元 反応	IFN含量 (モル%)	粘度平均 重合度	カリウム (ppm)	ホウ酸 (ppm)	リン酸根 (ppm)
実施例 3	30	10.7	なし	32	800	140	1000	20
比較例 2	60	50	なし	32	800	140	1000	20

【0113】

【表 4】

	残存 アセチル基 (モル%)	末端カルボン酸 (IV) + ラク톤環 (V) 合計量 (モル%)	1,2-グリコ -ル量 (モル%)	短鎖分岐量 (モル%)	ロングラ ン性評価
実施例 3	0.01	0.07	0.64	0.14	A
比較例 2	0.01	0.16	0.71	0.15	D

【0114】

【発明の効果】

本発明によると、熱安定性を抜本的に改良し、熱処理・成形加工の際にフィッシュアイやブツが生じない、溶融成形時のロングラン性に優れたエチレンービニルアルコール系共重合体を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

典型的な EVOH の H-NMR 測定チャートである

【図 2】

典型的な EVOH の H-NMR 測定チャートである

【図 3】

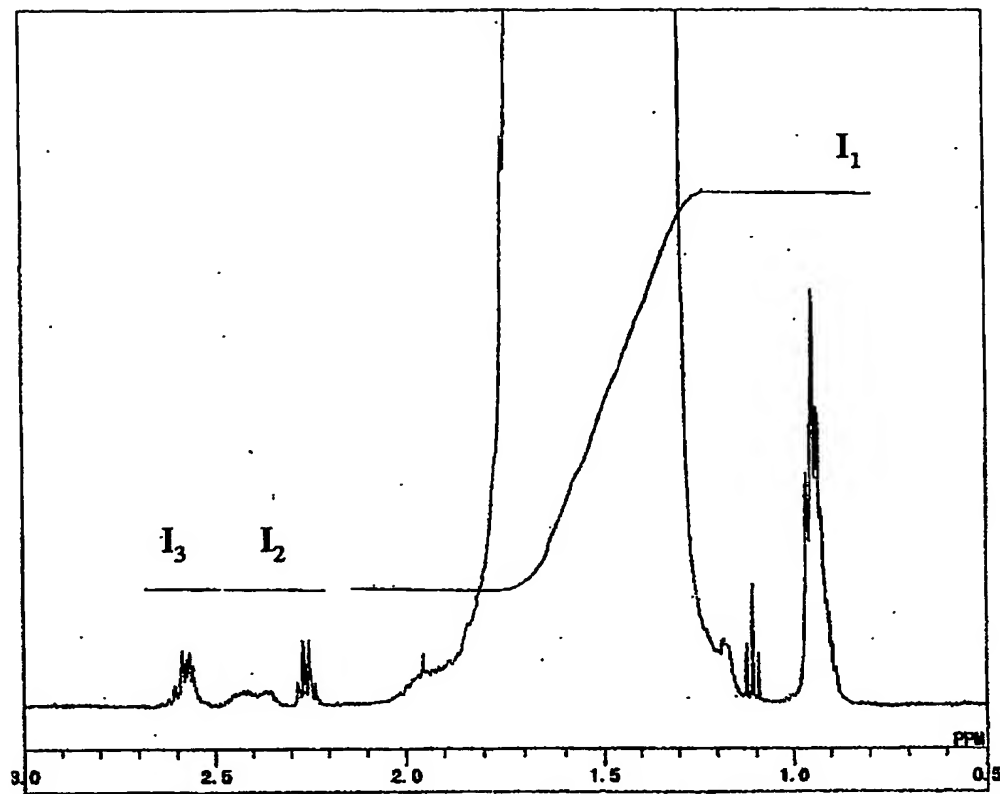
典型的な EVOH の H-NMR 測定チャートである

【図 4】

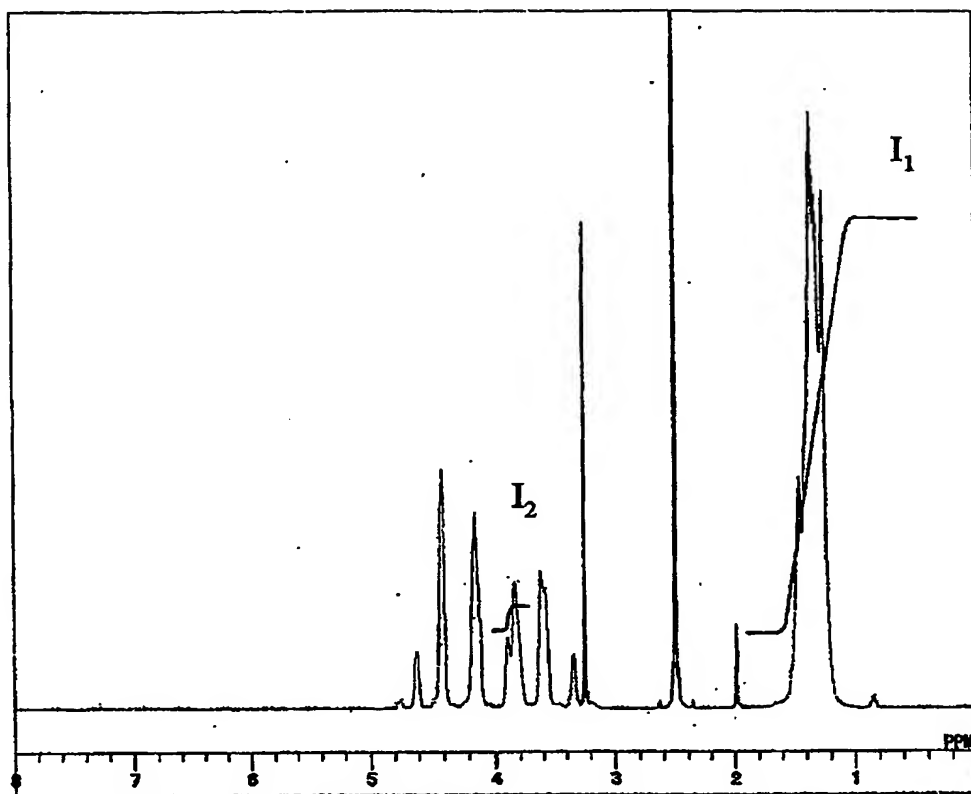
典型的な EVOH の C-NMR 測定チャートである

【書類名】 図面

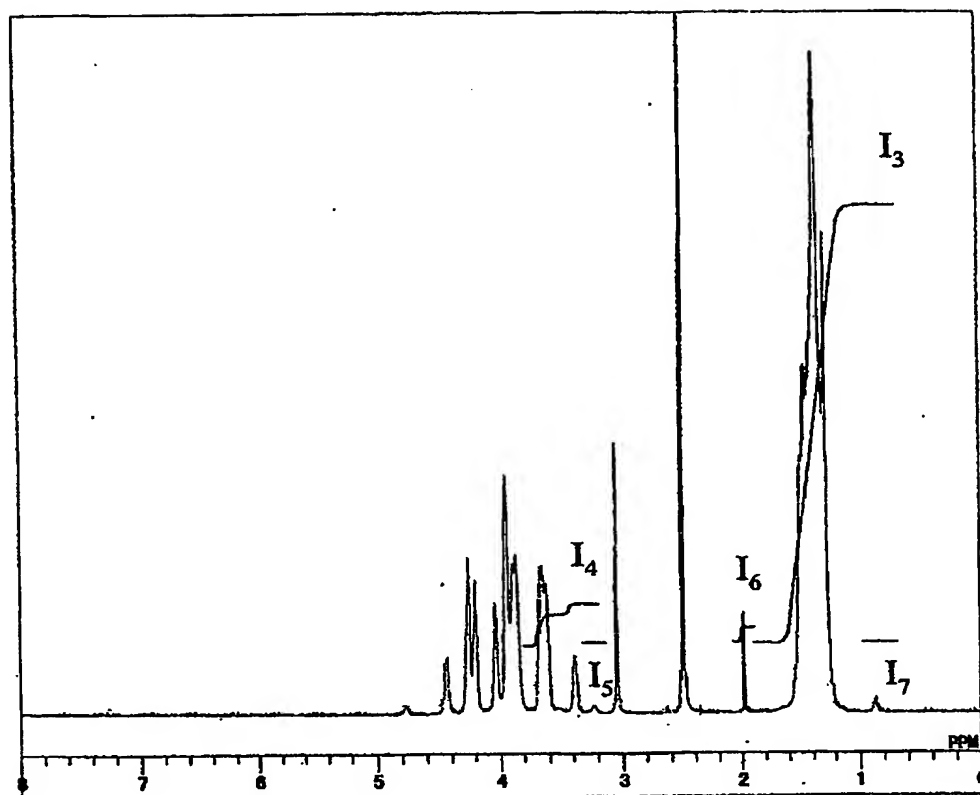
【図 1】



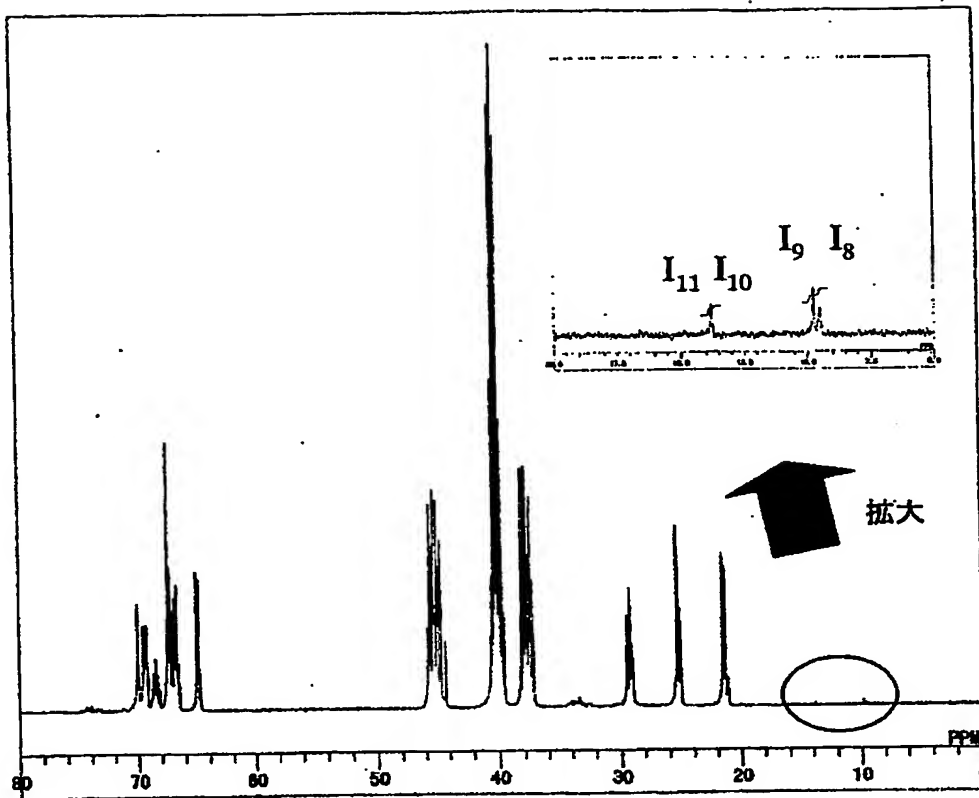
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱安定性を抜本的に改良し、熱処理・成形加工の際にフィッシュアイやブツが生じない、溶融成形時のロングラン性に優れたエチレンービニルアルコール系共重合体。

【解決手段】 エチレン単位(III)、ビニルアルコール単位(IV)およびビニルエステル単位(V)の繰り返し単位からなるエチレンービニルアルコール系共重合体において、上記した繰り返し単位の合計量(III+IV+V)に対する上記したエチレンービニルアルコール系共重合体の重合体末端のカルボン酸類単位(I)及びラクトン環単位(II)の合計量の比率 $(I+II) / (III+IV+V)$ で表される末端カルボン酸及びラクトン環量が0.12モル%以下であることを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 9 6 8 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ